

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 OCT 2000	
EPO - WIPO	PCT

13. Sep.

EP 00/07987

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

10/049952

Aktenzeichen:

199 39 781.3

Anmeldetag:

21. August 1999

Anmelder/Inhaber:

Schott Glas, Mainz/DE

Bezeichnung:

Skulltiegel für das Erschmelzen oder das Läutern von
anorganischen Substanzen, insbesondere von Glä-
sern und Glaskeramiken

IPC:

C 03 B 5/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 31. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Agurks

Skulltiegel für das Erschmelzen oder das Läutern von anorganischen Substanzen, insbesondere von Gläsern und Glaskeramiken

5 Die Erfindung betrifft einen sogenannten Skulltiegel für das Erschmelzen oder
das Läutern von anorganischen Substanzen, insbesondere von Gläsern und
Glaskeramiken.

Solche Tiegel umfassen eine Tiegelwandung. Diese ist im allgemeinen
zylindrisch. Sie ist aus einem Kranz von vertikalen Metallrohren aufgebaut.
Zwischen einander benachbarten Rohren verbleiben Schlitzze. Auch der
Tiegelboden kann aus Metallrohren aufgebaut sein. Er kann aber auch aus
Feuerfestmaterial bestehen. An ihren Enden sind sie an vertikale Rohre zur
Kühlmittelzufuhr beziehungsweise Kühlmittelabfuhr angeschlossen.

15 Die Beheizung erfolgt durch eine Induktionsspule, die die Tiegelwandung
umgibt, und über welche Hochfrequenzenergie in den Tiegelinhalt
einkoppelbar ist.

Ein Skulltiegel für das Erschmelzen von anorganischen Substanzen ist zum
Beispiel aus EP 0 528 025 B1 bekanntgeworden.

Ein Skulltiegel arbeitet wie folgt: der Tiegel wird mit Gemenge oder Scherben
oder einem Gemisch hieraus befüllt. Das Glas beziehungsweise die Schmelze
müssen zunächst vorgeheizt werden, um eine gewisse Mindestleitfähigkeit zu
25 erreichen. Das Vorheizen geschieht häufig durch Brennerbeheizung. Ist die
Kopplungstemperatur erreicht, so kann die weitere Energiezufuhr über die
Einstrahlung von Hochfrequenzenergie erfolgen. Auch während des Betriebes
kann die Schmelze zusätzlich zu dem Beheizen mittels Hochfrequenzenergie
durch Brenner beheizt werden, die auf die Schmelze von oben her einwirken,
30 oder durch heiße Abgase.

An der gekühlten, aus den Metallrohren bestehenden Tiegelwandung bildet sich während des Betriebes eine Randschicht aus erstarrter Schmelze. Vorteilhaft ist eine Schicht aus kristallinem Material. Diese besitzt gegenüber einer glasigen Schicht eine bessere Wärmedämmung. Die Randschicht schützt die Tiegelwand vor Korrosion durch aggressive oder heiße Schmelzen. Diese kalte Randschicht ist je nach Glasschmelze glasig oder kristallin.

Auch die Bodenschicht ist kalt, da der Boden ebenfalls gekühlt wird, genauso wie die Umfangswandung. Dort bildet sich ebenfalls eine glasige oder kristallisierte kalte Bodenschicht. Diese ist für das Ausgießen der Schmelze durch einen Bodenablauf nachteilig. Um die Schmelze durch einen Bodenablauf ablaufen zu lassen, muß nämlich die erstarrte Bodenschicht entweder Durchstoßen oder mittels Zusatzheizungen thermisch aufgelöst werden. Dabei wirkt eine kristalline Schicht für die vorbeiströmende Schmelze als Keimbildner, was unerwünscht ist. Außerdem ist im Bodenbereich das HF-Feld schwächer, da die Spule ca. 2 - 5 cm über dem Boden endet.

Die Hochfrequenzenergie läßt sich lediglich zur Aufheizung des Skultiegel-Innenraumes nutzbar machen. Sie kann hingegen nicht zur gezielten Erwärmung des gekühlten Bodenbereiches herangezogen werden. Wollte man nämlich mit der Induktionsheizung auch die bodennahen Schichten beheizen, so würde diesen Schichten wiederum Wärme durch die Bodenkühlung entzogen. Dies würde zu einer Verschlechterung des Energieeintrages führen - verglichen mit der ungekühlten heißen Mittelzone der Schmelze.

Es könnte auch daran gedacht werden, die Hochfrequenzleistung insgesamt zu steigern, so daß die Temperatur des Bodenbereiches die obere Entglasungstemperatur überschreitet. Damit wäre zwar das Problem des Ausgießens zu lösen. Jedoch würde die Schmelze im mittleren Bereich des

Skulltiegels überhitzt werden. Dies könnte dazu führen, daß die Synthese durch selektive Verdampfung verschoben wird, was mit Brechwertschwankungen und Schlieren einhergeht.

5 Es gibt kaum Literatur bezüglich spezieller Techniken des Ablassens von Glasschmelze aus einem Skulltiegel. Im allgemeinen ist lediglich schematisch eine Ablauföffnung dargestellt. US 5 567 218 beschreibt eine Auslaßöffnung, die nur wenig gekühlt und relativ groß ist, und der ein gut gekühlter Schieber zugeordnet ist. Dabei ragt in die Schmelze eine kurze keramische Hülse hinein. Diese hat aber nur die Aufgabe, den Auslaufbereich thermisch zu isolieren, um das Auslaufen zu erleichtern. Außerdem sind dort Varianten mit indirekten beheizten Ablaufspeisern erwähnt.

15 Wenn auch diese Ausführungsformen für solche Schmelzen ausreichend sein mögen, die Kristallisationsunempfindlich oder wenig empfindlich sind, so haben sie doch den Nachteil, daß die Schmelzen nach dem Auslauf eine Vielzahl von Kristallen und Schlieren beinhalten. Bei optischen kristallisationsempfindlichen Schmelzen bilden sich nämlich bei einem solchen Auslauf an der genannten keramischen Hülse Kristalle. Diese beeinträchtigen das Abziehen der Schmelze aus dem Bodenbereich. Sie erlauben kein kontrolliertes Abfließen. Insbesondere ist die Ausflußgeschwindigkeit nicht kontrollierbar. Ferner besteht bei aggressiven Gläsern zudem die Gefahr, daß die keramische Hülse rasch aufgelöst wird und daß die Auflösungsprodukte Fehler im Glas verursachen.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Skulltiegel der genannten Art derart zu gestalten, daß auch bei problematischen Gläsern die Schmelze aus dem Bodenbereich in kontrollierter Weise abgelassen werden kann, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Glasqualität kommt, insbesondere bei
30 aggressiven oder qualitativ hochwertigen Gläsern.

5 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale von Anspruch 1 gelöst. Die Erfinder haben erkannt, daß die Möglichkeit des einwandfreien Abziehens der Schmelze dann besteht, wenn Maßnahmen getroffen werden, um Schmelze lediglich aus den heißeren Zonen zu entnehmen. Das kalte, kristallisierte Glas des Bodenbereiches soll somit gemäß der Erfindung nicht entnommen werden.

10 Damit wird sichergestellt, daß kein kristallines Material aus dem Bodenbereich in die Gußblöcke gelangt, daß die Schmelze während des Gießvorganges nicht an der kristallisierten Bodenschicht vorbeiläuft und damit stets neue Keime gebildet und mitgerissen werden und daß Entglasungsprodukte mit höherer Dichte als die Glasschmelze selbst, die sich im Bodenbereich ablagern, nicht in den Gußblock mit eingezogen werden. Außerdem kann die Ablaufhülse entsprechend der Viskosität der Schmelze in seinem
15 Durchmesser und seiner Länge derart dimensioniert werden, daß ein laminarer Ausfluß der Schmelze ohne Turbulenzen in die Form sichergestellt wird. Mit dieser Technik können kristallfreie und schlierenfreie Gußblöcke aus optischem Glas hergestellt werden.

20 Die Erfindung erbringt einen weiteren Vorteil: Beim diskontinuierlichen Tiegelschmelzen ist kein Abstoppen des Glasflusses erforderlich; vielmehr stoppt sich - bei geschickter Wahl der Höhe der Hülse - der Glasfluß selbst ab. Das im Tiegel verbleibende Restglas gewährleistet die weitere HF-Ankopplung.

25 Der Prozeß kann somit unmittelbar weitergeführt werden. Dabei kann neues Gemenge nachgelegt werden, ohne erneut mittels einer Zusatzheizung - zum Beispiel mittels einer Brennerflamme - arbeiten zu müssen.

30 Dies ist insbesondere von Vorteil bei Gläsern mit sehr geringer Leitfähigkeit, die schwer ankoppelbar sind sowie bei Gläsern mit leichtflüchtigen

Gemengekomponenten, die bei Einsatz einer Brennerheizung stark verdampfen beziehungsweise verstauben.

Als Ausführungsbeispiele sind zwei Platin-Varianten getestet worden. Beiden Varianten ist gemeinsam, daß das Auslaufrohr und die Hülse aus Platin oder eine Platinlegierung bestehen und das Auslaufrohr mit einer 50 Hz-Widerstandsbeheizung versehen ist. Platin wird deshalb verwendet, weil es unter oxidierenden Bedingungen bis 1600°C stabil ist und in Spuren kaum Verfärbungen in den Gläsern verursacht. Für höhere Temperaturen sind Hülse aus Iridium, Molybdän und Wolfram oder Verbindungen aus diesen Materialien geeignet.

Das Auslaufrohr hat gemäß einer ersten Variante idealerweise eine Höhe von ca. einem Drittel des gesamten Schmelzstandes, wenn gleichzeitig sichergestellt werden soll, daß die Ankopplung auch während und nach dem Guß gewährleistet sein soll. Besteht diese Forderung nicht, so ist es aufgrund von Kontamination der Schmelze mit dem Material der Platinhülse günstiger, die Hülse deutlich kürzer zu bemessen. Bewährt haben sich Hülse mit 2 bis 6 cm Länge. Die Glasdichtheit zwischen Platinflansch und wassergekühltem Skultiegel wird durch eine Quarzplatte sowie eine Ringluftkühlung um den Platinflansch gewährleistet. Die Quarzplatte ist je nach Schmelze und Korrosionsanforderungen zwischen 1 und 2 cm dick. Die Platinhülse muß auf alle Fälle mindestens 1 cm oberhalb der Quarzplatte herausragen.

Bei der zweiten Variante wurde eine weitere Optimierung des Aufbaus für extreme Anforderungen an Platinfreiheit realisiert. In diesem Fall wird die Platinhülse während des Einschmelzens und Läuterns mit Luft gekühlt. Damit wird sichergestellt, daß während dieser Schmelzphasen das Platin durch eine feste Glasschicht von der Schmelze getrennt ist und keine Auflösung erfolgen kann. Erst kurz vor der Phase des Gusses wird die Kühlung reduziert oder ganz abgestellt und das Glas an der Platinhülse auf eine Temperatur oberhalb

der Entglasungsgrenze erwärmt. Wenn alle Kristalle im Bereich des Ausgusses aufgelöst sind, wird die 50 Hz-Widerstandsbeheizung des Platinrohrs auf Gußtemperatur gefahren und die Schmelze abgelassen. Wann die Auflösung der Glasgrenzschicht gerade erreicht ist, kann durch Messung der Temperatur mittels eines an der Hülse befestigten Thermoelementes bestimmt werden.

Das Thermoelement wird durch den Gasauslaß aus der gekühlten Hülse herausgeführt und über Durchführungskondensatoren auf ein Meßgerät geführt. Die Durchführungskondensatoren dienen zur Filterung beziehungsweise Glättung eventueller HF-Störsignale.

Die aus Platin bestehende Ablaufhülse könnte prinzipiell aus elektrischer Sicht auch Kontakt zum wassergekühlten Skultiegel haben. Diese Variante hat allerdings Nachteile bezüglich der Kühlung, da in diesem Fall der Platinablauf über die Wasserkühlung des Skultiegels beeinflußt wird und damit die Gefahr der zu starken Kühlung im Bereich der Ablaufhülse besteht. Für sehr aggressive Glasschmelzen kann diese Variante allerdings vorteilhaft sein, da in diesem Fall das Problem der Glasdichtung zwischen Skultiegel und Platin-Ablaufhülse entfällt.

Eine elektrische Entkopplung von Flansch und metallischem Skultiegel ist dann wünschenswert, wenn die Glasdichtheit unproblematisch ist. Dies führt zu einem geringeren HF-Störpegel auf der Pt-Heizung. Im Fall der elektrischen Entkopplung von Flansch und metallischem Skultiegel muß zwischen beiden Bauteilen ein Abstand von mindestens 0,5 cm sein, der mit elektrisch isolierender Keramik ausgefüllt ist. Am besten bewährt hat sich hier Quarzglas.

Eine weitere denkbare Ablaufvariante wäre ein Quarzglasrohr, daß im oberen Bereich einige Zentimeter in die Schmelze hinein ragt und unterhalb des

Tiegelbodens indirekt beheizt wird. Vorteil dieser Variante ist eine absolute Platinfreiheit der Schmelze. Nachteil ist die begrenzte Stabilität des Ablaufs insbesondere aufgrund von Korrosion durch aggressive Glasschmelzen.

5 **Ausführungsbeispiel:**

Geschmolzen und gegossen wurde ein Glas aus der Familie der Lanthan-Krone. Die HF-Energie wird über einen Generator mit einer Frequenz von 1 MHz zugeführt. Das Schmelzvolumen beträgt ca. 8 l. Der Schmelzstand im Skull-Tiegel betrug 21 cm. Die zum Gießen notwendige HF-Leistung liegt bei 30 kW. Die obere Entglasungstemperatur des Glases beträgt ca. 1040°C. Die Gußtemperatur beträgt 1100°C. Bei dieser Zieltemperatur differieren die Temperaturen in der Tiegelmitte zwischen Boden, Mitte und Oberfläche zwischen 1000°C am Boden, 1150°C in der Mitte und 1100°C in der Nähe der Schmelzoberfläche. Das heißt, am Boden befindet sich während des Gießens eine Kristallschicht, die aber aufgrund der Hülsenkonstruktion nicht störend wirkt.

Verwendet wurde ein Platinablaufrohr mit 50 cm Länge, einem Rohrdurchmesser von 8 mm sowie einer aufgesetzten Hülse mit 10 mm Durchmesser und 7 cm Hülslenlänge. Das Platinrohr hat einen Flansch im Bereich des Tiegelbodens, der direkt an die Quarzalbodenplatte des Skultiegels angesetzt wird und der zum Anschluß des Heizkreises dient. Der Abstand zwischen Flansch und wassergekühltem Skultiegel beträgt 5 mm. Der Flanschrand oben ist luftgekühlt. Bei Bedarf kann hier bei sehr korrosiven Glasschmelzen oder hohen Läutertemperaturen von Luft- auf Wasserkühlung umgeschaltet werden. Am unteren Ende des Platinrohres befindet sich eine weitere Stromfahne zum Anlegen der Spannung für die Beheizung des Flansches. Der Platinflansch kann mittels eines Heizkreises zwischen Flansch und Stromfahne auf Temperaturen bis maximal 1400°C geheizt werden. Beheizt wird nur das Rohr selbst, während die ins Glas ragende Hülse nur

indirekt über Wärmeleitung vom Platinrohr und von der heißen Schmelze beheizt wird.

5 Während des Einschmelzens und Läuterns ist das Platinablaufrohr unbeheizt. Circa 1 bis 2 Stunden vor Beginn des Gießens wird der -Tiegel auf Gußtemperatur eingestellt und der Platinflansch langsam ebenfalls auf Gußtemperatur hochgefahren. Wenn sowohl von seiten der Schmelze als auch von seiten des Ablaufs die Zieltemperatur erreicht ist, läuft das Glas an.

10 Bei Verwendung der luftgekühlten Hülse wird zusätzlich zur Einstellung der Zieltemperatur am Rohr und in der Schmelze für den Guß die Luftkühlung an der Hülse abgestellt. Das Glas wird mittels eines Stoppers am Anlaufen gehindert, bis alle Zieltemperaturen erreicht sind und die Temperatur an der Hülse oberhalb 1050°C - also deutlich oberhalb der oberen
15 Entglasungsgrenze - ist.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnung näher erläutert.

20 Figur 1 zeigt einen Skultiegel gemäß der ersten Variante in schematischer Aufrißansicht.

Figur 2 zeigt einen Skultiegel gemäß der zweiten Variante in schematischer Aufrißansicht.

25 Der in den Figuren dargestellte Skultiegel 1 dient dem Erschmelzen oder dem Läutern von anorganischen Substanzen, insbesondere Glas oder Glaskeramik, vor allem von Glasscherben oder sogenanntem Gemenge oder von beidem.

30 Der Skultiegel weist eine Wandung 1.1 auf. Diese ist aus einem Kranz von vertikalen Metallrohren gebildet, die miteinander in leitender Verbindung

stehen und an ein Kühlmedium angeschlossen sind, beispielsweise an Wasser.

Der Boden 1.2 des Skultiegels 1.1 ist aus einer Quarzgutplatte aufgebaut.
Auch er ist gekühlt, und zwar durch Luft, die aus Rohren 1.3 austritt.

Die Wandung 1.1 ist von einer Induktionsspule 2 umgeben. Diese ist Bestandteil einer Hochfrequenzeinrichtung, mit welcher Hochfrequenzenergie in den Inhalt des Skultiegels eingekoppelt wird.

Wie man sieht, befindet sich im Inneren des Skultiegels eine Schmelze 3. Die Wandung 1.1 und der Boden 1.2 des Skultiegels 1.1 sind jeweils von einer kristallisierten Schicht 3.1, 3.2 bedeckt. Im Bodenbereich sind Entmischungsprodukte 3.3 schematisch dargestellt. Diese können sich bei gewissen Gläsern bilden, und aus dem Inneren der Schmelze gegen den Boden hin sinken.

Gemäß der Erfindung ist als Auslauf eine Platinhülse 4 vorgesehen. Die Oberkante 4.1 der Hülse 4 ragt über die Oberkante des Bodens 1.2 deutlich hinaus. Die Oberkante befindet sich in einer weit oberhalb der kristallisierten Bodenschicht liegenden Zone, in dem sich die Temperatur deutlich oberhalb der Entglasungstemperatur befindet. Außerdem besteht aufgrund der Position der Oberkante 4.1 keinerlei Gefahr, daß die Entmischungsprodukte 3.3 in die Hülse 4 gelangen und die Qualität der abgezogenen Glasschmelze beeinträchtigen.

Der Skultiegel 1 gemäß Figur 2 ist grundsätzlich von gleichem Aufbau, wie jener gemäß Figur 1. Auch er weist eine Hülse 4 zum Abziehen von Glasschmelze auf. Die Oberkante 4.1 der Hülse 4 befindet sich wiederum in einem relativ heißen Bereich der Glasschmelze.

Gegenüber der Ausführungsform von Figur 1 ist jedoch hierbei ein Kühlsystem vorgesehen, das jenem Bereich der Hülse 4 zugeordnet ist, welches sich innerhalb der Schmelze 3 befindet. Dieses Kühlsystem weist einen Mantel 4.2 auf, der den oberen Bereich der Hülse 4 umgibt. Zwischen Mantel 4.2 und dem oberen Bereich der Hülse 4 ist somit ein Hohlraum gebildet, der einen Einlaß 4.3 und einen Auslaß 4.4 aufweist. An den Einlaß 4.3 ist ein Kühlmedium angeschlossen, beispielsweise ein Gas. Im Hohlraum ist ein Thermoelement 4.5 vorgesehen.

Beim Betrieb des Skultiegels ist es ganz allgemein zweckmäßig, die Temperatur des in die Schmelze 3 hineinragenden Teiles der Hülse derart zu regeln, daß die Temperatur der Hülse 4 während der Schmelzphase niedrig gehalten wird. Dabei soll die Temperatur derart niedrig sein, daß sich eine feste Glas- oder Kristallschicht bildet, und daß während des Ablassens von Schmelze der Wert der Temperatur über den oberen Entglasungspunkt angehoben wird.

Ferner kann es zweckmäßig sein, den Bodenbereich des Skultiegels auf einem niedrigeren Temperaturniveau zu halten, als die darüberliegende Glasschmelze. Dies hat den Vorteil, daß die Korrosion des Bodens geringer ist.

Patentansprüche

- 5
1. Skultiegel (1) für das Erschmelzen oder das Läutern von anorganischen Substanzen, insbesondere von Glas oder Glaskeramik;
- 1.1 mit einer Tiegelwandung (1.1);
- 1.2 mit einem Tiegelboden (1.2);
- 1.3 mit einer Induktionsspule (2), die die Tiegelwandung (1.1) umgibt und über welche Hochfrequenzenergie in den Tiegelinhalt einkoppelbar ist;
- 1.4 die Tiegelwandung ist aus einem Kranz von Metallrohren gebildet, die an ein Kühlmedium anschließbar sind, mit schlitzartigen Zwischenräumen zwischen einander benachbarten Metallrohren;
- 1.5 der Boden (1.2) weist einen Ablauf für die Schmelze auf;
- 1.6 dem Ablauf ist eine Hülse (4) zugeordnet;
- 1.7 das Einlaßende (4.1) der Hülse ragt derart weit in den Innenraum des Skultiegels (1) hinein, daß die Schmelze ohne Gefahr einer Qualitätsbeeinträchtigung durch die kristallisierte Bodenschicht auf kontrollierte Weise abgezogen wird.
- 15
2. Skultiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberkante der Hülse (4) auf einer Höhe liegt, die zwischen einem Zehntel und der Hälfte der Schmelzhöhe liegt, vom Tiegelboden (1.2) aus gemessen.
- 20
3. Skultiegel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hülse (4) eine Einrichtung zum Einstellen oder Regeln von deren Temperatur zugeordnet ist.
- 25
4. Skultiegel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der obere, in die Schmelze hineinragende Bereich der Hülse (4) unter Bildung eines Hohlraumes doppelwandig ist, und daß der Hohlraum einen Einlaß (4.3) und einen Auslaß (4.4) für ein Kühlmedium aufweist.
- 30

5. Skultiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

- 5.1 die Hülse (4) weist zwei zueinander koaxiale Hülsen auf;
- 5.2 die äußere Hülse ist eine Metallhülse;
- 5.3 die innere Hülse ist eine Quarzglasröhre.

5

6. Skultiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülse höhenjustierbar ist.

Skulltiegel für das Erschmelzen oder das Läutern von anorganischen Substanzen, insbesondere von Glas oder Glaskeramik

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft einen Skulltiegel für das Erschmelzen, die Kristallisation
oder das Läutern von anorganischen Substanzen;
mit einer Tiegelwandung;
mit einem Tiegelboden;
mit einer Induktionsspule, die die Tiegelwandung umgibt und über welche
Hochfrequenzenergie in den Tiegelinhalt einkoppelbar ist;
die Tiegelwandung ist aus einem Kranz von Metallrohren gebildet, die an ein
Kühlmedium anschließbar sind, mit Schlitzten zwischen einander benachbarten
Metallrohren;

15

der Boden weist einen Ablauf für die Schmelze auf;
dem Ablauf ist eine Hülse zugeordnet;
das Einlaßende der Hülse ragt derart weit in den Innenraum des Skulltiegels
hinein, daß die Schmelze ohne Gefahr einer Qualitätsbeeinträchtigung durch
die kristallisierte Bodenschicht auf kontrollierte Weise abgezogen wird.

20

25

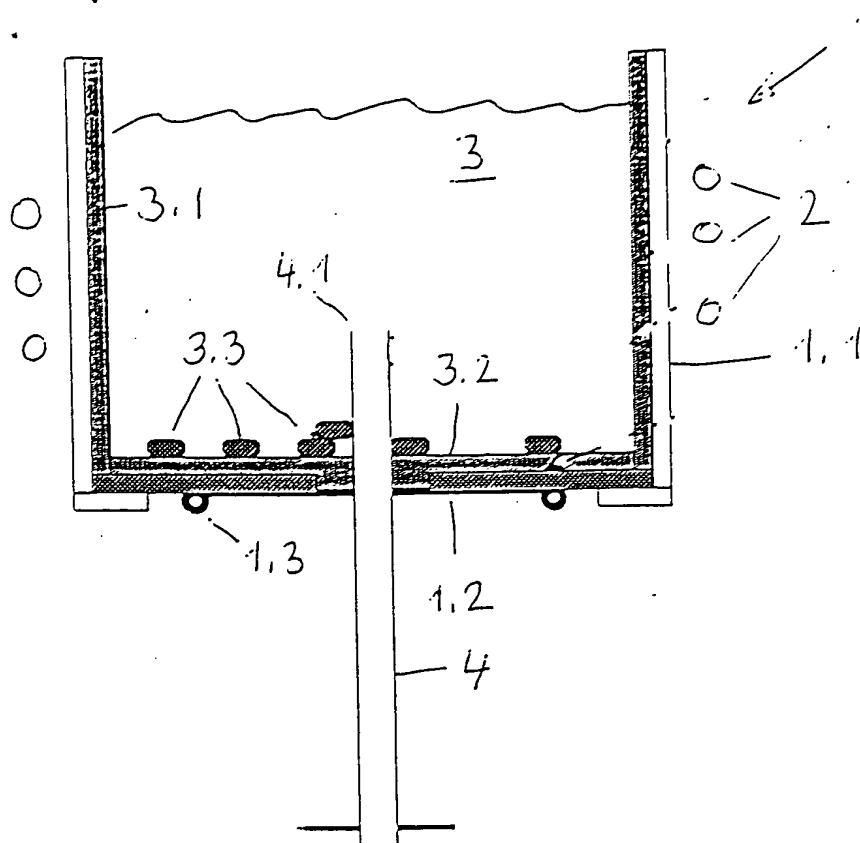


Fig. 2

